

(19) Japan Patent Office (JP)		(11) Patent Application Number	
Specification (A)		(12) Laid Open Patent	Sho 59-31840
(51) Int.Cl. <sup>3</sup>		(43) Date of publication: 21 February 1984	
C 22 C 14/00		Identity code	Patent Office Serial Number
C 22 F 1/18		CBA	6911-4K
Examination request: Not made		Number of inventions 3	(Total 5 pages)
(54) Title of the invention: Dispersion hardened titanium alloy and its method of manufacture		Nippon Gakki Seizo KK 10-1 Nakazawa-cho, Hamamatsu	
(21) Application number: Sho57-140699		(71) Applicant: Nippon Gakki Seizo KK 10-1 Nakazawa-cho, Hamamatsu	
(22) Application date: 13 August 1982		(74) Representative: TOYOTA Takehisa, Patent Attorney, and one other	
(72) Inventor: KURAHASHI Kazuo			

### Specification

1. Title of the invention
- 5 Dispersion hardened titanium alloy and its method of manufacture
2. Claims
- (1) A dispersion hardened titanium alloy in which a nickel-titanium compound is dispersed in a Ti base.
- 10 (2) A method of manufacturing a dispersion hardened titanium alloy in which titanium powder and nickel powder are mixed, this mixed powder is compressed and the compressed powder is worked and then heat treated to form a nickel-titanium compound.
- 15 (3) A method of manufacturing a dispersion hardened titanium alloy in which nickel is plated onto the surface of the titanium powder at a specific thickness, the powder is compressed and the compressed powder is worked and then heat treated to form a nickel-titanium compound.
- 20 Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a dispersion hardened titanium alloy and its method of manufacture. More specifically, it relates to a dispersion hardened titanium alloy in which a very high strength is achieved without reduction in lightness by dispersing a nickel-titanium compound in a titanium base, and working during manufacture is made easier by the final heat treating after working to produce a nickel-titanium compound phase.

All previous hardened titanium alloys are solid-solution hardened alloys which are broadly grouped into  $\alpha$ -type alloys,  $\alpha$ - $\beta$ -type alloys and  $\beta$ -type alloys. In  $\alpha$ -type alloys, which have a base of high-density hexagonal crystal  $\alpha$  phase, stable at low temperatures, approximately 5~8% of aluminium may be added to the titanium to stabilise the  $\alpha$  phase and tin (Sn), zinc (Zn) and zirconium (Zr) may be added if necessary, for example. In some known cases there is a compound of 5% aluminium, 2.5% tin and titanium, for example. In  $\alpha$ - $\beta$ -type alloys, which have a two-phase structure comprising an  $\alpha$  phase, as described above, and a  $\beta$  phase of body-centred cubic crystals, stable at high temperatures, aluminium may be added and vanadium (V) and molybdenum (Mo),  $\beta$ -stable elements, may also be added. Examples of these include a 6% aluminium - 4% vanadium - titanium alloy and a 4% aluminium - 3% molybdenum - 1% vanadium and titanium alloy. In  $\beta$ -type alloys, there is a large content (usually 10% and above) of the above  $\beta$ -stable elements molybdenum and vanadium and known alloys include 13% vanadium - 11% chromium - 3% aluminium - titanium compound.

These titanium alloys of the prior art are difficult to work-harden, which makes them difficult to process. Thus although amongst these titanium alloys, the  $\beta$ -type alloys, being based on a  $\beta$  phase of body-centred cubic crystals, have slightly better working characteristics

than  $\alpha$ -type alloys, which are based on an  $\alpha$  phase of hexagonal crystals and  $\alpha$ - $\beta$ -type alloys, which have an  $\alpha$ - $\beta$  two-phase structure, but even these are somewhat difficult to work-harden and have markedly poorer working characteristics than other high strength light-weight alloys. Also, these  $\beta$ -type alloys require the addition of large quantities of alloy elements, including the  $\beta$ -stabilising elements such as vanadium and molybdenum to extend the stability of the  $\beta$  phase from high temperature down to room temperature, which results in an increase in density and reduces the lightness which is the main reason for using titanium alloy.

The present invention, which was made in response to this situation, has the object of proposing a novel titanium alloy which is both easy to work and remains light, and its method of manufacture.

Thus, for the titanium alloy according to the present invention, which is fundamentally different from the concept of solid-solution hardened titanium alloy of the prior art, high strength is achieved by dispersing a nickel-titanium metallic compound in a titanium base and, during the method of manufacture thereof, working is carried out while the titanium and nickel are yet to become a compound, so that a nickel-titanium intermetallic compound is produced with subsequent working, and working is facilitated.

The titanium alloy according to the invention and its method of manufacture are given in more detail below.

As described above, the titanium alloy according to the invention involves the dispersion of a nickel-titanium compound phase held in a titanium base. The nickel-titanium compound may be, for example,  $\text{NiTi}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  or  $\text{NiTi}_2$ , all of which have great hardness. Therefore what is known as dispersion hardening is achieved when these compounds are dispersed and a high degree of strength is achieved. The quantity of this nickel-

titanium compound that is dispersed is preferably 0.1~30wt% of the weight of the nickel. If the quantity is less than 0.1wt%, the dispersion hardening achieved is inadequate whereas, if it is greater than 30wt%, the quantity as compared to the total titanium alloy increases to such an extent that this impairs the object of lightness and causes a reduction in toughness after heat treatment. Several possible mechanisms have been postulated for dispersion hardening by this kind of nickel-titanium compound and the degree of hardening varies according to the size of the dispersed grains. The strength, which is markedly changed by the gaps between dispersed grains and the quantity separating out, is generally said to be in proportion with the reciprocal of the distance between the dispersed crystals, and, because of this, it is preferable that the nickel-titanium compound grains should be dispersed as consistently, and at as high a density, as possible.

Methods of manufacturing this dispersion hardened titanium alloy include a first method in which the titanium powder and the nickel powder are mixed, the mixed powder is compressed, it is worked as a compressed powder and then is heat treated to produce a nickel-titanium compound; and a second method in which nickel is plated at a specific thickness onto the surface of the titanium powder, this nickel-plated titanium powder is compressed, worked as a compressed powder and then heat treated as above to produce a nickel-titanium compound.

In the former of these methods, titanium powder with a grain size of between 0.1 $\mu$ m~15 $\mu$ m is used in order to narrow the gaps between the grains as much as possible, and the nickel powder should preferably have a grain size of between 0.1 $\mu$ m~10 $\mu$ m. Further, the ratio of titanium powder to nickel powder should be such that the nickel powder is between 0.1wt% and 30wt% as described above.

In the latter method, the titanium powder used has a grain size of between 0.1 $\mu$ m~15 $\mu$ m, as in the former method, and a nickel plate of a specific thickness is applied to the surface of this titanium powder by a nonelectrolytic plating method. The thickness of this nickel plating should be determined so that the amount of nickel is between 0.1wt% and 30wt%, as described above. In some cases, however, a mixture of nickel-plated titanium powder and non-nickel-plated titanium powder may be used and in such cases the thickness of the nickel plating may be increased a little.

In all methods, either a mixed powder of titanium powder and nickel powder, or nickel-plated titanium powder is first of all compressed to form a compressed powder of a specific shape. In order to obtain a compressed powder with as high a density as possible, the compression means used should preferably be one in which the powder is packed into a mould of rubber or other flexible material and compressed and formed by hydrostatic compression. The compressed powder thus obtained may be subjected to extrusion, rolling, drawing or other processes until the desired final product is obtained and in such cases, the compressed powder should be placed in containers made of pure titanium, pure nickel or nickel alloy such as a nickel pipe, and forming processing carried out for each state or each type of container. The use of nickel or a nickel alloy on the surface particularly facilitates working and annealing and also makes subsequent surface treatment of the product easier.

It is usual to carry out appropriate interim annealing during forming, as described above. In the case of the invention, since titanium and nickel have not formed a compound at the forming stage but are pure titanium and nickel (in the form of a complex), the workability is markedly better than the various solid

solution hardened titanium alloys of the prior art, and therefore the work rate up to the interim annealing is markedly greater than the prior art. The temperature of interim annealing during forming should preferably be no  
5 higher than around 500°C, a temperature at which the nickel-titanium compound is not formed.

The compressed powder, formed into the desired shape by a forming process, is in a state close to true density. In this state, the heat treatment is carried  
10 out so that titanium and nickel disperse into each other at the interface (the contact surface between the grains of nickel and the grains of titanium in Method 1; and the nickel plate interface with titanium in Method 2) to form a nickel-titanium compound. This heat treatment is  
15 preferably carried out at a temperature in the range 600°C~1000°C for 0.5~6 hours. If the temperature is lower than 600°C, it is difficult to produce an adequate nickel-titanium compound. If the temperature is higher than 1000°C, the separated grains aggregate so that the  
20 gaps between the grains increases and there is no increase in strength. It is preferable that this heat treatment is carried out in a vacuum or in an atmosphere of inert gas.

Due to this heat treatment, the powder grains in the  
25 compressed powder are sintered together and a nickel-titanium compound is formed. This nickel-titanium compound is dispersed in the titanium base, giving it high strength and high hardness due to dispersion hardening. This may be used in a product without any  
30 further modification but, if it is wished to further increase the strength and hardness, it is preferable to carry out processing to increase the strength a further 50% or more by roller die, drawing, extrusion etc. If such work is carried out after the nickel-titanium  
35 compound is formed, dislocation due to the work is increased and the nickel-titanium compound is also

separated more finely, with the result that the dispersion hardening effect is further increased due to the fineness of the nickel-titanium compound grains. It is thus possible to obtain a titanium alloy with markedly increased strength and hardness.

In the description given above, one or more of aluminium (Al) 0.1~3wt%, chromium (Cr) 0.1~2wt%, copper (Cu) 0.1~4wt%, cobalt (Co) 0.05~2wt%, molybdenum (Mo) 0.1~2wt%, vanadium (V) 0.01~0.8wt% and tin (Sn) 0.1~3wt% may be added to the titanium alloy described above, in a range that does not impair the working characteristics. In such cases, the elements that are added may be included in the titanium powder as alloy elements or may be added separately as a separate powder or alloy powder.

Since, in the titanium alloy according to the invention, the strength is mainly dependent on the quantity of the nickel-titanium compound dispersed in the titanium base, the strength may be readily adjusted by varying the quantities of nickel and titanium contained and altering the quantity of the compound.

Also, since the nickel-titanium compound is stable at high temperatures, there is little reduction in strength at high temperatures. This kind of alloy is often annealed before final use and since this is dispersion-hardened, there is little reduction in strength after annealing.

Examples of the present invention are given below.

#### Example 1

Titanium powder with a grain size of 1~4 $\mu$ m and nickel powder with a grain size of 4~8 $\mu$ m were mixed together at a weight ratio of 98% to 2% and mixed with stirring for 10 hours in a V-type mixer. This mixed powder was then packed into a natural rubber pipe with an external diameter of 80 mm, length of 200mm and wall thickness of 1mm, hydrostatically compressed at pressure of 8500 kg/cm<sup>2</sup> to obtain a compressed powder body. The

compressed powder body was then mechanically worked to an exterior diameter of 48mm and length 120mm, then placed in a pure nickel pipe with an external diameter of 50 mm, length of 150mm and wall thickness of 1mm, and both ends  
5 were welded shut using electron beam welding. This was then heated uniformly to 600°C, given an external diameter of 20mm by extrusion, then an external diameter of 10mm by drawing and annealed in argon gas at 500°C for 1 hour, before having its external diameter reduced to  
10 4mm again by drawing, being annealed again in argon gas at 500°C for 30 minutes and having its external diameter reduced again to 2mm by drawing.

Next, this was heat treated for 2 hours at 900°C in *vacuo* to form a nickel-titanium compound.

15 Example 2

Approximately 0.05µm of nickel plate was applied by nonelectrolytic plating to the surface of a titanium powder with a grain size of 1~4 µm. This nickel-plated titanium powder was packed into a natural rubber pipe as  
20 above. The subsequent processes were identical to those of Example 1.

Example 3

Procedures were the same as in Example 1 except that at the stage when the external diameter was reduced to  
25 4mm by drawing, it was heat treated for 2 hours at 900°C in *vacuo* to form a nickel-titanium compound. This compound was then cold rolled with a roller die to form a wire with an external diameter of 2mm.

Example 4

30 Procedures were the same as in Example 2 except that at the stage when the external diameter was reduced to 4mm by drawing, it was heat treated for 2 hours at 900°C in *vacuo* to form a nickel-titanium compound. This compound was then cold rolled with a roller die to form a  
35 wire with an external diameter of 2mm.



The results of studies of the mechanical properties of these wires at room temperature and at 400°C and the mechanical properties of these wires at room temperature after they had been annealed at 800°C, are shown in Table 1.

#### Example 5

The method was the same as in Example 1 except that the nickel content was changed to 0~50% and a final stage of 50% cold processing was added to obtain the wire

The relationship between the hardness and elongation of the wire obtained and the weight of Ni content in Example 5 was examined and the results are shown in Figure 1.

Table 1

	Characteristics before annealing				Characteristics after annealing	
	Hardness (Hv)		Tensile strength (kg/m <sup>2</sup> )		Hardness (Hv)	Tensile strength (kg/m <sup>2</sup> )
	Room temp.	400°C	Room temp.	400°C		
Example 1	175	147	78	51	155	75
Example 2	183	153	81	53	170	80
Example 3	354	265	125	100	295	114
Example 4	341	270	122	98	315	118

As is clear from Table 1, the wires from each Example show great hardness and high strength at both room temperature and high temperature (400°C) and there was only slight reduction of hardness and strength after annealing. In Examples 3 and 4 in particular, which are examples in which the sample was 50% reduced after

formation of the nickel-titanium compound, it is clear that there is a marked increase in the hardness and strength. In all examples the rate of work (reduction in cross sectional area) both before and after annealing was at least 75% and there was no particular obstruction to the working. Since, in the case of solid-solution hardened titanium alloy of the prior art with a similar strength, interim annealing has been considered necessary at a rate of work of 50%, it is clear that the invention renders working easier than in the prior art.

It is clear from the results of Example 5, shown in Figure 1, that the hardness of the product finally obtained rapidly increases, and the elongation decreases, as the nickel content increases, so that when the nickel content exceeds 30% there is almost no elongation and any subsequent working is impossible.

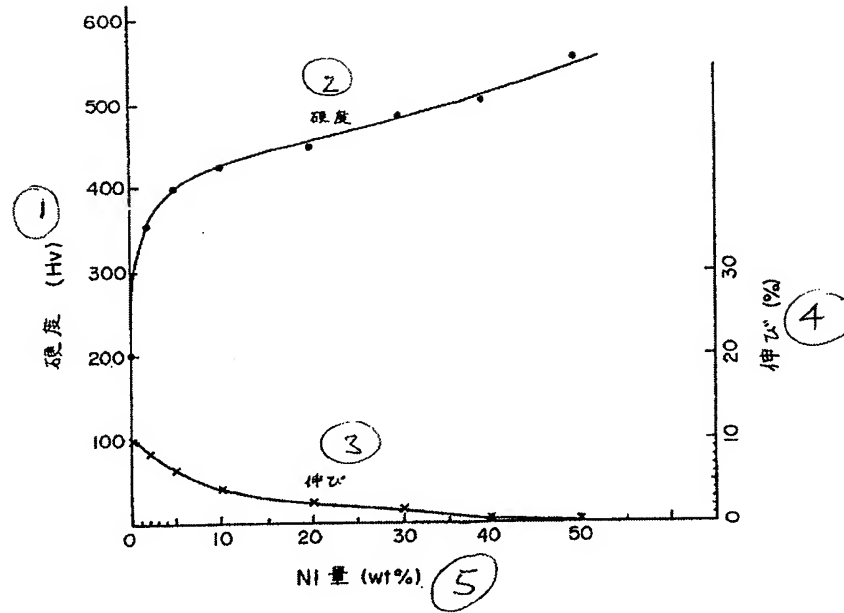
As is clear from the above, the titanium alloy according to the invention has high strength due to dispersion hardening resulting from the dispersion of the nickel-titanium compound in the titanium base, achieving great strength at room temperature and high temperature without reducing its lightness, and working is markedly easier than with the solid-solution hardened titanium alloys of the prior art during manufacture, since the forming is carried out with titanium and nickel in their pure states. Therefore working progress is high and the number of times when interim annealing is required is markedly reduced compared with the prior art, which reduces working costs. Other advantageous features include the fact that the strength can be adjusted simply by varying the content of titanium and nickel and that there is little reduction in the strength after annealing.

4, Simple Description of the Figures.

Figure 1 is a graph representing the relationship between the hardness and elongation and the nickel content in the wire obtained in Example 5.

---

Figure 1



- 5
1. Hardness (HV)
  2. Hardness
  3. Elongation
  4. Elongation (%)
  5. Nickel content (wt%)

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—31840

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 C 14/00  
C 22 F 1/18

識別記号  
C B A

庁内整理番号  
6411—4K  
8019—4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月21日

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 分散強化チタン合金およびその製造方法

浜松市中沢町10番1号日本楽器  
製造株式会社内

⑯ 特 願 昭57—140699

⑰ 出 願 人 日本楽器製造株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)8月13日

浜松市中沢町10番1号

⑲ 発 明 者 倉橋和夫

⑳ 代 理 人 弁理士 豊田武久 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

分散強化チタン合金およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) Ti 基地中に Ni - Ti 系化合物が分散されている分散強化チタン合金。

(2) Ti 粉末と Ni 粉末とを混合し、その混合粉末を圧縮して圧粉体とした後加工し、その後 Ni - Ti 系化合物を生成させるための熱処理を行う分散強化チタン合金の製造方法。

(3) Ti 粉末の表面に所定厚みの Ni をメッキし、その粉末を圧縮して圧粉体とした後加工し、その後 Ni - Ti 系化合物を生成させるための熱処理を行う分散強化チタン合金の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明はチタン (Ti) 合金およびその製造方法に関するものであり、Ti 基地中にニッケル (Ni) - Ti 系化合物を分散させることにより軽量性を損なわずに高強度を得、しかもその製造においては加工後の最終熱処理にて Ni - Ti 系化合物相を生

成させることにより、加工を容易にするものである。

従来の強力 Ti 合金は、いずれも固溶強化型のものであり、 $\alpha$  型合金、 $\alpha - \beta$  型合金、 $\beta$  型合金に大別される。 $\alpha$  型合金は、低温安定相である最密六方晶の  $\alpha$  相をベースとするものであつて、例えば Ti に Al を 5 ~ 8 % 程度添加して  $\alpha$  相を安定化させ、さらに必要に応じて錫 (Sn)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr) 等を添加したもの、例えば 5 % Al - 2.5 % Sn - Ti 合金等が知られている。また  $\alpha - \beta$  型合金は前記  $\alpha$  相と高温安定相である体心立方晶の  $\beta$  相との 2 相組織からなるものであつて、Al 添加に併せて、 $\beta$  安定型元素であるモリブデン (Mo)、バナジウム (V) 等を添加したもの、例えば 6 % Al - 4 % V - Ti 合金、あるいは 4 % Al - 3 % Mo - 1 % V - Ti 合金等が知られている。さらに  $\beta$  型合金は、前述のように  $\beta$  安定型元素である Mo, V 等を大量 (通常は 10 % 以上) に添加したもの、例えば 13 % V - 11 % Cr - 3 % Al - Ti 合金等が知られている。

しかるに上述のような従来 Ti 合金は、いずれも加工硬化が著しいため、加工に相当な困難を伴うのが実情である。すなわち、上述のような各種の Ti 合金のうちでも、 $\beta$  型合金は体心立方晶の  $\beta$  相をベースとするため、六方晶の  $\alpha$  相をベースとする  $\alpha$  型合金や  $\alpha - \beta$  2 相組織の  $\alpha - \beta$  型合金と比較すれば若干加工性が良好であるが、それでも加工硬化が相当に激しく、他の軽金属高力合金に比較して加工性が著しく劣るのが実情である。またこの種の  $\beta$  型合金は、高温安定相の  $\beta$  相を室温まで持ち来たさせるために  $\beta$  安定型元素である Mo や V 等の合金元素を大量に添加しなければならず、そのため密度が大きくなって、Ti 合金の所期の目的である軽量化の効果が小さい欠点がある。

この発明は以上の事情に鑑みてなされたもので、加工を容易にすると同時に軽金属性を損なわないようにした新規な Ti 合金およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

すなわちこの発明の Ti 合金は、従来の固溶強化型 Ti 合金とは発想を根本的に変え、Ni - Ti 系の

金属間化合物を Ti 基地中に分散させることにより高強度としたものであり、しかもその製造方法においては、Ti と Ni とが未だ化合物となっていない状態で加工を行ない、加工後に Ni - Ti 系金属間化合物を生成させるようにして、加工を容易にしたものである。

以下この発明の Ti 合金およびその製造方法についてさらに詳細に説明する。

この発明の Ti 合金は前述のように Ti 基地中に Ni - Ti 系化合物相を分散させたものである。

Ni - Ti 系化合物としては  $\text{NiTi}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Ti}$ 、 $\text{NiTi}_2$  があるがいずれも高硬度であり、したがってこれらの化合物の分散によっていわゆる分散強化がなされ、高強度が得られる。ここで、Ni - Ti 化合物の分散割合は、Ni 重量にして、0.1 ~ 30 % 程度が望ましい。0.1 % 未満では十分な分散強化の効果が得られず、30 % を越えれば Ti 合金の全体としての重量が大きくなって軽量化の目的に沿わなくなり、しかも熱処理後の靱性が低下してしまう。このような Ni - Ti 化合物による分散強化の

機構はいくつか考えられ、その強化の程度は分散粒子の大きさ、分散粒子の間隔、析出量によって著しく変化するが、一般には粒子間の距離の逆数と比例すると言われており、そのため Ni - Ti 化合物粒子は可及的に均一かつ高密度に分散させることが望ましい。

上述のような分散強化型の Ti 合金を製造する方法としては、Ti 粉末と Ni 粉末とを混合し、その混合粉末を圧縮して圧粉体とした状態で加工し、その後 Ni - Ti 化合物を生成させるための熱処理を行う第 1 の方法と、Ti 粉末の表面に所定厚みの Ni をメッキし、その Ni メッキ Ti 粉末を圧縮して圧粉体とした状態で加工し、その後前記同様に Ni - Ti 化合物を生成させるための熱処理を行う第 2 の方法とがある。

前者の方法の場合、Ti 粉末としては可及的に粒子間隔を狭くするために粒径が  $0.1 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$  程度のものを用い、Ni 粉末としては  $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  程度のものを用い、また Ti 粉末と Ni 粉末との配合比は、前述のように Ni 粉末が 0.1 ~

30 重量 % を占めるように定めることが望ましい。

一方後者の方法の場合、Ti 粉末としては前記同様に粒径が  $0.1 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$  程度のものを用い、その Ti 粉末の表面に無電解メッキ等により所定厚さの Ni メッキを施す。この Ni メッキの厚みは、その Ni 重量が前述のごとく 0.1 % ~ 30 % となるように定めれば良い。但し場合によっては Ni メッキを施した Ti 粉末と、Ni メッキを施していない Ti 粉末とを混合して用いても良く、この場合には Ni メッキ層の厚みを若干厚くすることができる。

前述のような Ti 粉末と Ni 粉末との混合粉末、あるいは Ni メッキを施した Ti 粉末は、前記のいずれの方法においてもまず圧縮成形し、所定の形状の圧粉体とする。この圧縮手段としては、可及的に高密度の圧粉体を得るため、ゴム等の可塑性材料からなる容器中に装入して静水圧圧縮により圧縮成形することが望ましい。得られた圧粉体はこれを最終製品形状となるまで押出加工、圧延加工あるいは線引加工等の塑性加工を施すのであるが、この場合通常は純 Ni、純 Ti あるいは Ni 合

金からなる容器、例えばNiパイプ中に圧粉体を収容し、その状態すなわち容器ごと塑性加工を行うことが望ましい。ここで、表面にNi、Ni合金を使用した場合には特に加工、焼鈍が容易となり、また製品と後の表面処理も行ない易い。

上述のような塑性加工の中途においては適宜中間焼鈍を施すのが通常である。但しこの発明の場合塑性加工段階ではTiおよびNiが化合物化されていない純Ti、純Niの状態（複合状態）で存在しているから、加工性は従来の各種の固溶強化型Ti合金と比較して格段に優れており、したがって中間焼鈍を行うまでの加工率を従来よりも格段に大きくすることができる。なお塑性加工中途における中間焼鈍の温度は、その焼鈍によってNi-Ti系化合物を生成させないように、500℃程度以下とすることが望ましい。

このようにして圧粉体を所望の形状に塑性加工した状態では圧粉体は極低真密度に近い状態となっている。この状態でNiおよびTiをその境界面（すなわち第1の方法の場合にはNi粒とTi粒と

の接触面、第2の方法の場合はTi粒のNiメッキ界面）において相互に拡散させてNi-Ti化合物を生成させるための熱処理を施す。この熱処理は600℃～1000℃程度の温度範囲で0.5～6時間程度行うことが望ましい。600℃未満の温度では十分にNi-Ti化合物を生成させることが困難であり、また1000℃を越えれば析出粒子が凝集して粒子間隔が大きくなり、強度向上が望めなくなる。またその熱処理の雰囲気は真空中または不活性ガス雰囲気とすることが望ましい。

このような熱処理を行うことによって圧粉体中の各粉末粒子相互間が強固に焼結結合され、同時にNi-Ti系化合物が生成されて、そのNi-Ti系化合物がTi基地中に分散された状態となり、分散強化により高強度、高硬度を有することとなる。この状態のまま製品に使用しても良いが、さらに高強度、高硬度を得たい場合には、ローラーダイス、線引、押出等によってさらに50%以上の強加工を施すことが望ましい。このようにNi-Ti系化合物生成後に強加工を施せば、加工による転

位の増大とともにNi-Ti系化合物がさらに微細に分断される結果、その微細なNi-Ti系化合物粒子による分散強化効果が一層向上し、著しく高強度、高硬度のTi合金を得ることができる。

以上の説明において、この発明のTi合金は加工性を害さない範囲内でAl 0.1～3重量%、Cr 0.1～2重量%、Cu 0.1～4重量%、Co 0.05～2重量%、Mo 0.1～2重量%、V 0.01～0.8重量%、Sn 0.1～3重量%のうちの1種または2種以上を添加しても良い。この場合これらの添加元素は、予めTi粉末に合金元素として含有させておいても良く、あるいは別に単独粉末あるいは合金粉末として添加しても良い。

またこの発明のTi合金は、その強度が主としてTi基地中に分散されたNi-Ti系化合物の量に左右されるから、NiとTiの配合量を変えて化合物量を変化させることにより容易に強度を調整することができる。

なおNi-Ti系化合物は高温において安定であるから、高温でも強度の低下は少なく、またこの

種の合金では最終的に焼鈍してから使用することが多いが、分散強化型のため焼鈍後の強度低下も少ない。

以下にこの発明の実施例を記す。

#### 実施例 1.

粒径1～4μmのTi粉末と粒径4～8μmのNi粉末とを重量比でそれぞれ98%、2%混合し、V型ミキサーで10時間混合処理した。その混合粉末を外径80mm、長さ200mm、肉厚1mmの天然ゴム製のパイプに充填し、8500kg/cm<sup>2</sup>の圧力で静水圧圧縮し、圧粉体を得た。その圧粉体を外径48mm、長さ120mmに機械加工した後、外径50mm、肉厚1mm、長さ150mmの純Ni製パイプに充填し、電子ビーム溶接にて両端を溶接した。これを600℃に均熱した後押出加工によって外径20mmとした後、線引加工により外径10mmとし、500℃においてArガス雰囲気中で1時間焼鈍した後、再び線引加工を行って外径4mmとし、さらに500℃においてArガス雰囲気中で30分間焼鈍し、線引加工により外径2mmに加工した。

次いで真空中において  $900^{\circ}\text{C} \times 2$  時間の熱処理を施し、Ni - Ti 系化合物を生成させた。

#### 実施例 2

粒径  $1 \sim 4 \mu\text{m}$  の Ti 粉末の表面に約  $0.05 \mu\text{m}$  の Ni メッキを無電解メッキにより行った。この Ni メッキ Ti 粉末を前記同様の天然ゴム製パイプに充填し、以下実施例 1 と同様の工程を実施した。

#### 実施例 3

実施例 1 の工程にしたがって外径  $4 \text{ mm}$  に線引加工した段階で、真空中において  $900^{\circ}\text{C} \times 2$  時間の熱処理を施し、これにより Ni - Ti 系化合物を生成させた後、ローラーダイスにより冷間加工して外径  $2 \text{ mm}$  の線材とした。

#### 実施例 4

実施例 2 の工程にしたがって外径  $4 \text{ mm}$  に線引加工した段階で、真空中において  $900^{\circ}\text{C} \times 2$  時間の熱処理を施し、これにより Ni - Ti 系化合物を生成させた後、ローラーダイスにより冷間加工して外径  $2 \text{ mm}$  の線材とした。

以上の各実施例により得られた線材の室温および

$400^{\circ}\text{C}$  における機械的特性、およびこれにさらに  $800^{\circ}\text{C}$  の焼鈍を加えた場合の室温における機械的特性を調べた結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 5

実施例 1 の方法において、Ni の配合量を  $0 \sim 50$  まで変化させ、さらに最終的に  $50$  での冷間加工を附加して線材を得た。

この実施例 5 により得られた線材の硬度および伸びと Ni 配合量との関係を調べた結果を第 1 図に示す。

第 1 表

	焼 鈍 前 特 性				焼 鈍 後 特 性	
	硬 度 (Hv)		引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )		硬 度 (Hv)	引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )
	室温	$400^{\circ}\text{C}$	室温	$400^{\circ}\text{C}$		
実施例 1	175	147	78	51	155	75
" 2	183	153	81	53	170	80
" 3	354	265	125	100	295	114
" 4	341	270	122	98	315	118

第 1 表から明らかなように、室温および高温 ( $400^{\circ}\text{C}$ ) のいずれにおいても各実施例により得られた線材は高硬度、高強度を示し、また焼鈍後においても硬度および強度の低下は少なかった。特に実施例 3 および 4 は Ni - Ti 系化合物を生成させた後に  $50$  での加工を加えたものであるが、この場合には硬度および強度の向上が著しいことが明らかである。また各実施例はいずれも中間焼鈍の前後の各加工における加工率 (断面減少率) を  $75$  以上としたが、特に加工に支障はなかった。従来の同程度の強度の固溶強化型 Ti 合金では加工率  $50$  程度で中間焼鈍を必要としていたから、従来と比べてこの発明の場合には加工が容易であることが明らかである。

また、第 1 図に示される実施例 5 の結果から、最終的に得られた製品においては Ni 配合量の増加に伴って硬さが急激に上昇し、また伸びが減少し、Ni  $30$  を越えればほとんど伸びがなくなり、その後の加工が不可能となることが明らかである。

以上の説明で明らかなようにこの発明の Ti 合

金は、Ti 基体中に Ni - Ti 系金属間化合物を分散させて分散強化により高強度としたものであり、したがって軽量性を損うことなく室温、高温における高強度が得られ、しかもその製造にあたっては純 Ti、純 Ni の状態で塑性加工がなされるため、加工が従来の各種の固溶強化型の Ti 合金と比較して格段に容易であり、したがって加工歩留りが高いとともに加工工程における中間焼鈍の回数を従来よりも格段に少なくして、加工コストを低減することができ、さらには Ti, Ni の配合量を変えるだけで容易に強度を調整でき、また焼鈍による強度低下も少ない等、各種の優れた長所を有するものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 5 により得られた線材の Ni 配合量と硬度、伸びとの関係を示すグラフである。



第 1 図

